

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/027185 A1

(51) 国際特許分類: C09B 5/14

(SHIRASAKI, Yasuo) [JP/JP]; 〒330-0826 埼玉県さいたま市南中野 6 1-7 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09874

(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 25 日 (25.09.2002)

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目 1 5 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-292853 2001 年 9 月 26 日 (26.09.2001) - JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(72) 発明者: および

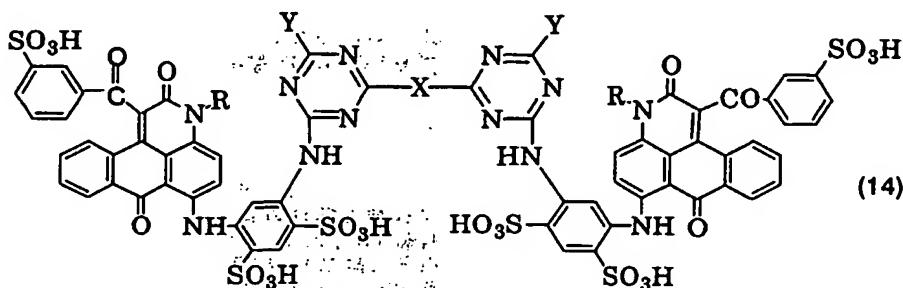
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本 弘之 (MATSUMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒331-0044 埼玉県さいたま市日進町 3-9 9-1-1 0 6 Saitama (JP). 藤井 勝典 (FUJII, Katsunori) [JP/JP]; 〒334-0075 埼玉県川口市江戸袋 1-1 7-4 1-1 1 0 4 Saitama (JP). 藤井 隆文 (FUJII, Takafumi) [JP/JP]; 〒338-0001 埼玉県さいたま市上落合 6-8-2 2 Saitama (JP). 白崎 康夫

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL ANTHRAPHYRIDONE COMPOUNDS, WATER-BASE MAGENTA INK COMPOSITIONS, AND INK-JET RECORDING PROCESS

(54) 発明の名称: 新規アントラピリドン化合物、水性マゼンタインク組成物及びインクジェット記録方法

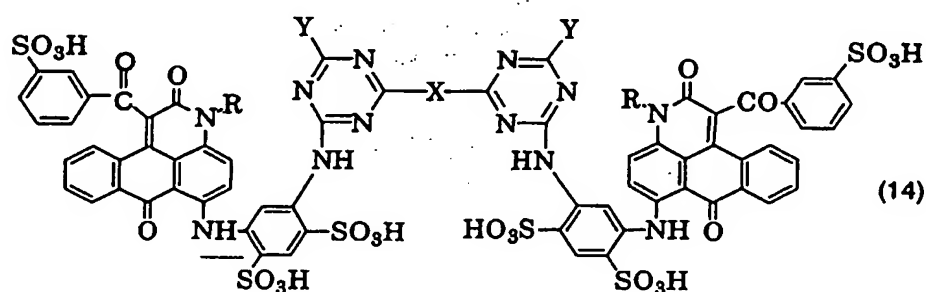


(57) Abstract: Novel anthrapyridone compounds represented by the general formula (14) or salts thereof and magenta inks containing the same have hues and clarity suitable for ink-jet recording and give records excellent in fastnesses to light, gas, water and so on: (14) wherein R is hydrogen, alkyl (which may be substituted with mono- or di-alkylamino), lower alkyl (which may be substituted with hydroxyl or cyano), or cyclohexyl; Y is chloro, hydroxyl, amino, mono- or di-alkylamino (which may be substituted with a sulfonic acid group, carboxyl, or hydroxyl), aralkyl- or cycloalkyl-amino, alkoxy, phenoxy (which may be substituted with a sulfonic acid group, carboxyl, acetylamino, amino, or hydroxyl), anilino (which may be substituted with a sulfonic acid group or carboxyl), or naphthylamino (which may be substituted with a sulfonic acid group); and X is a connecting group.

[続葉有]

(57) 要約:

式 (14)



{式中、Rは水素原子、モノ又はジアルキルアミノで置換されていても良いアルキル基、ヒドロキシ又はシアノで置換されていてもよい低級アルキル基、シクロヘキシル基を、Yは塩素、水酸基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基（スルホン酸基、カルボキシ基または水酸基で置換されていても良い）、アラルキルまたはシクロアルキルアミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基（スルホン酸基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基または水酸基で置換されていてもよい）、アニリノ基（スルホン酸基またはカルボキシ基で置換されていてもよい）、スルホン酸基で置換されていてもよいナフチルアミノ基を、Xは架橋基を表す。} で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩及びこれを含むマゼンタインクに関するもので、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、記録物の耐光、耐ガス及び耐水等の堅牢度に優れる。

## 明 細 書

新規アントラピリドン化合物、水性マゼンタインク組成物  
及びインクジェット記録方法

## 技術分野

本発明は、新規アントラピリドン化合物、水性マゼンタインク組成物及びインクジェット記録方法に関する。

## 背景技術

インクジェットプリンタによる記録方法としてインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、機械音の発生がなく、またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易であるという特長を有する為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報を、インクジェットプリンタによりカラーで記録するには、一般にはイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のR、G、Bによる加法混色画像を減法混色画像によりできるだけ忠実に再現するためには、使用する色素、中でもY、M、Cのインクに使用される色素は、できるだけY、M、Cそれぞれの標準に近い色相を有し且つ鮮明であることが望まれる。また、インク組成物には長期の保存に対し安定であり、プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性及び耐ガス性等の堅牢度に優れている事が求められる。

インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタにまで拡大されてきており、耐水性及び耐光性等の堅牢度がこれまで以上に求められている。耐水性については、多孔質シリカ、カチオン系ポリマー、アルミナゾル又は特殊セラミックなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をPVA

樹脂などとともに紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良されたが、写真等の印刷物の保管時の耐湿性の向上等更に厳しい品質向上が求められている。又、耐光性については大幅に改良する技術は未だ確立されておらず、特にY、M、C、Kの4原色のうちマゼンタの色素はもともと耐光性が弱いものが多く、その改良が重要な課題となっている。

インクジェット記録用水溶性インクに用いられるマゼンタ色素の色素骨格としては、特開昭54-89811、特開平8-60053及び同8-143798等にみられるキサンテン系と、特開昭61-62562、同62-156168、特開平3-203970、特開平7-157698及び特公平7-78190等にみられるH酸を用いたアゾ系色素が代表的である。しかし、キサンテン系については色相及び鮮明性は非常に優れるが耐光性が非常に劣る。また、H酸を用いたアゾ系色素については色相及び耐水性の点では良いものがあるが、耐光性及び鮮明性が劣る。特開平3-203970に開示されているように、このタイプでは鮮明性及び耐光性の優れたマゼンタ染料も開発されているが、銅フタロシアニン系色素に代表されるシアン染料やイエロー染料など他の色相の染料に比べ耐光性が依然劣る水準である。

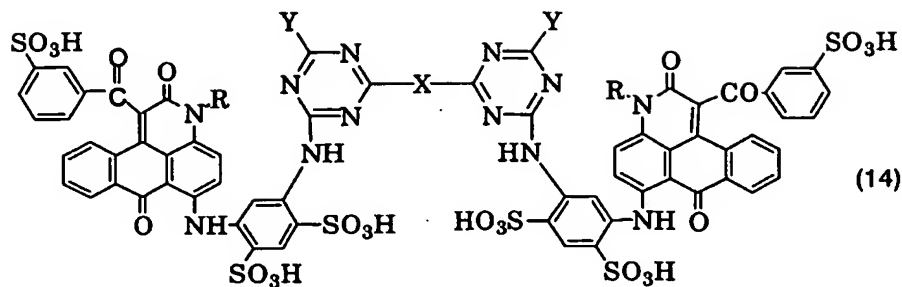
又最近のデジタルカメラの浸透と共に、家庭でも写真をプリントする機会が増している。この写真を保管する時に、空気中の酸化性ガスによる写真画質の変色が問題視されている。

鮮明性及び耐光性の優れるマゼンタの色素骨格としては特開昭59-74173、特開平2-16171、特開2000-109464及び特開2000-169776等にみられるアントラピリドン系色素があるが、色相、鮮明性、耐光性、耐水性、耐ガス性及び溶解安定性のすべてを満足させるものは得られていない。本発明は、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光、耐ガス及び耐湿堅牢度が強いマゼンタ色素を提供する事を目的とする。

#### 発明の開示

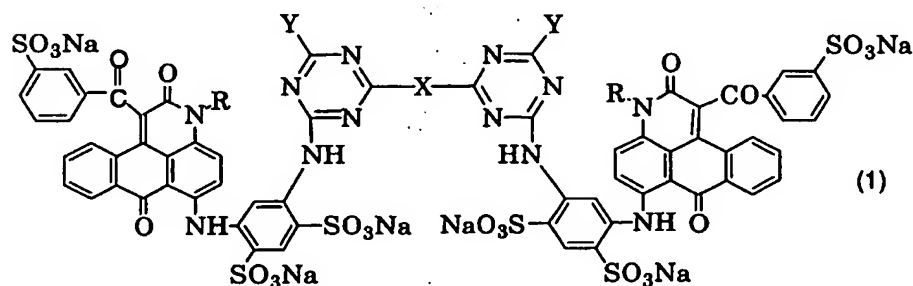
本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

## (1) 下記式 (14)



(式中Rは水素原子、アルキル基、ヒドロキシ低級アルキル基、シクロヘキシル基、モノ又はジアルキルアミノアルキル基又はシアノ低級アルキル基を、Yは塩素、水酸基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基 (アルキル基上にスルホン酸基、カルボキシ基および水酸基からなる群から選択される置換基を有してもよい)、アラルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基 (ベンゼン環上にスルホン酸基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基及び水酸基からなる群から選択される置換基で置換されていてもよい)、アニリノ基 (スルホン酸基及びカルボキシ基からなる群から選択される1種又は2種の置換基で置換されていてもよい)、ナフチルアミノ基 (ナフチル基はスルホン酸基で置換されていてもよい)、又はモノ又はジアルキルアミノアルキルアミノ基を、Xは架橋基をそれぞれ表す。)で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩、

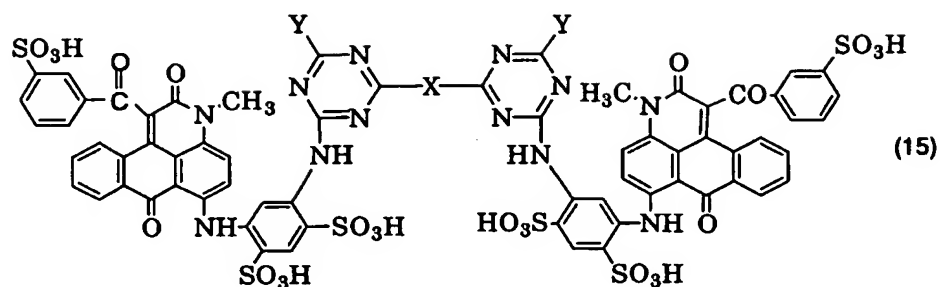
## (2) 下記式 (1)



(式中RおよびYは前記式 (14) と同じものを示す)

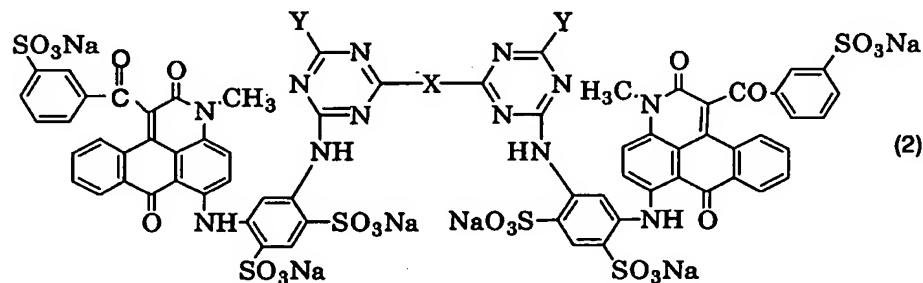
で表される (1) に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩、

## (3) 下記式 (15)



(式中、Yは塩素、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基(スルホン酸基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基及び水酸基からなる群から選択される置換基で置換されていても良い。)、スルホン酸基、カルボキシ基もしくは水酸基を有するモノ又はジアルキルアミノ基、アニリノ基(スルホン酸基及びカルボキシ基からなる群から選択される1種又は2種の置換基で置換されていても良い。)、ナフチルアミノ基(ナフチル基はスルホン酸基で置換されていても良い。))又はモノ又はジアルキルアミノアルキルアミノ基を、Xは架橋基をそれぞれ表す。)で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩。

(4) 下記式(2)



(式中Yは前記式(15)と同じものを示す)

で表される(3)に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(5) Yが水酸基又はアミノ基である(1)から(4)のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(6) Yがアミノ基である(1)から(4)のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩、

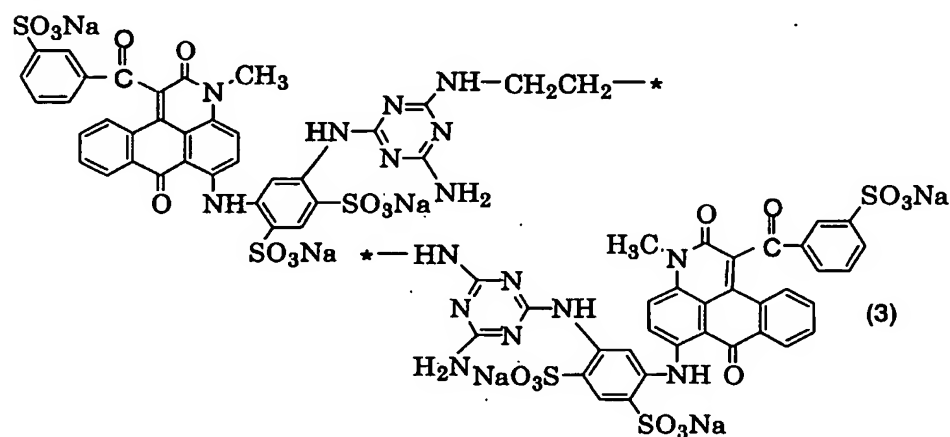
(7) Yがアミノ基であり、架橋基Xがジアミノアルキレン基である(1)から

(4) のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(8) Yがアミノ基であり、架橋基Xが置換基を有していてもよいジアミノフェニレン基である(1)から(4)のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩、

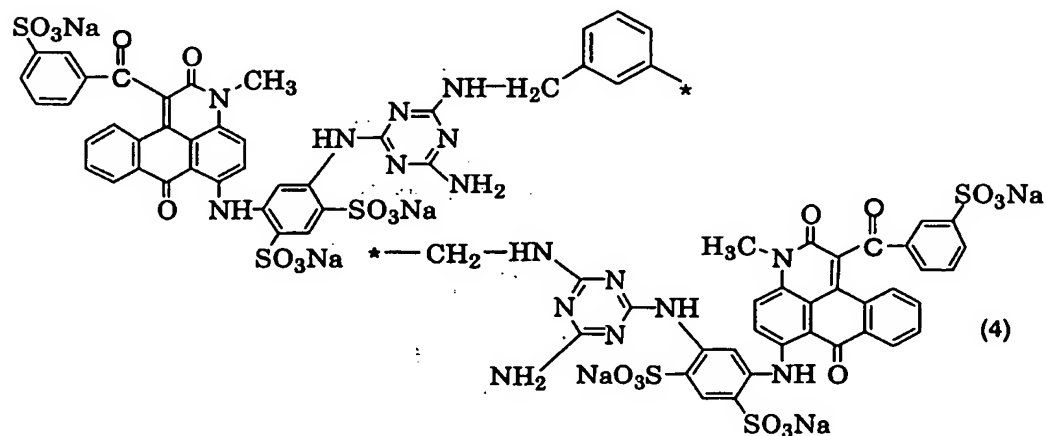
(9) Yが塩素原子またはアミノ基であり、架橋基Xがシクロヘキシル環上に置換基を有していてもよいジアミノジシクロヘキシルメタン基である請求の範囲第1から4のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(10) 下記式(3)



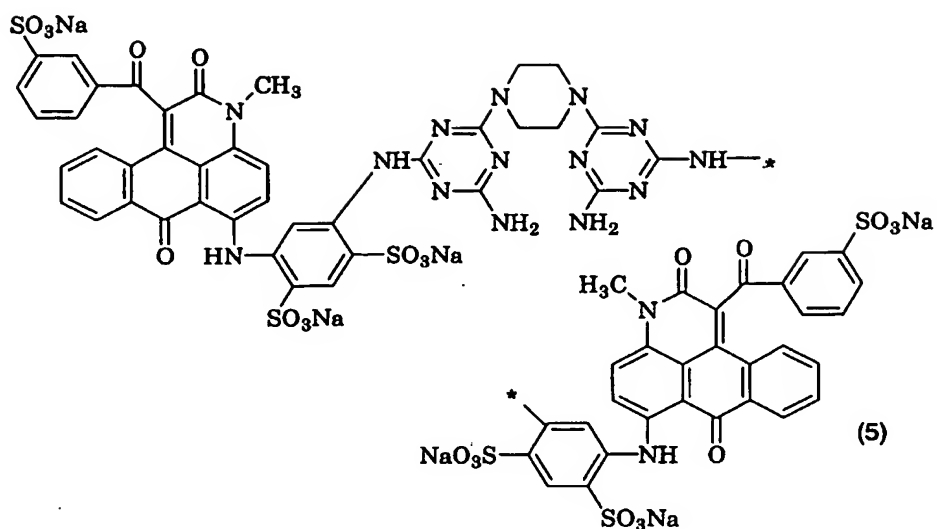
で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(11) 下記式(4)



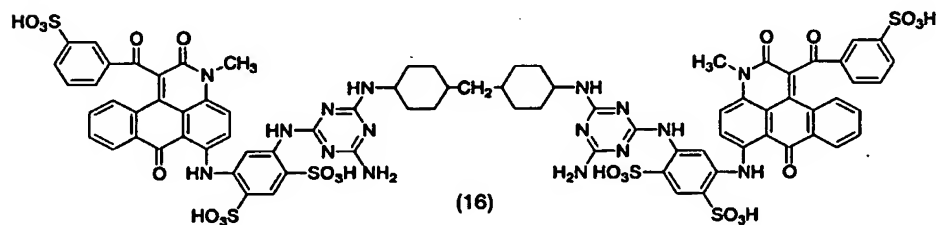
で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(12) 下記式 (5)



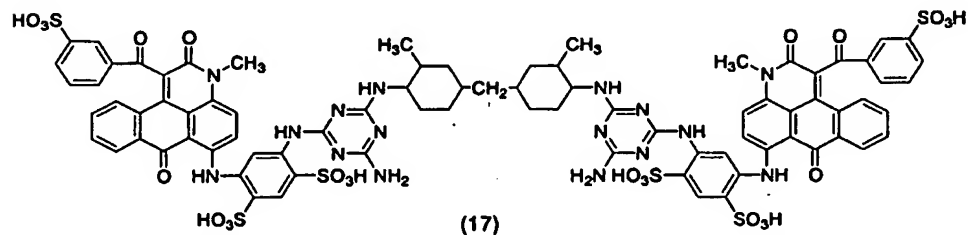
で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(13) 下記式 (16)



で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(14) 下記式 (17)



で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩、

(15) 色素成分として、(1) から (14) のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩を含むことを特徴とする水性マゼンタインク組成物、



(16) 水溶性有機溶剤を含有する(15)に記載の水性マゼンタインク組成物、  
 (17) 色素成分中の無機塩の含有量が1重量%以下である(15)又は(16)に記載の水性マゼンタインク組成物、

(18) インクジェット記録用である(15)から(17)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物、

(19) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして(15)から(18)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

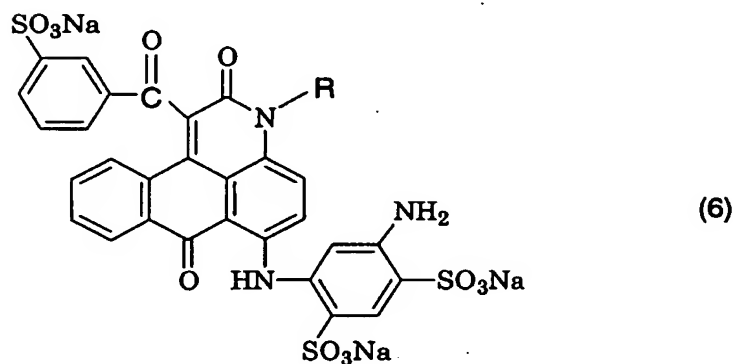
(20) 被記録材が情報伝達用シートである(19)に記載のインクジェット記録方法、

(21) 上記(15)から(18)に記載の水性マゼンタインク組成物を含有する容器、

(22) 上記(21)の容器を有するインクジェットプリンター、

(23) 上記(1)から(14)に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩を有する着色体、

(24) 式(6)



(式中Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

で表されるアントラピリドン化合物、

(25) 色素成分中の無機塩の含有量が1重量%以下であり、かつ水溶性有機溶剤を含有する(15)に記載の水性マゼンタインク組成物、

(26) 架橋基Xが下記式

$-N(H)m(-A)-nN(H)m-$ または $-O-A-O-$

(式中、Aは2価の炭素数1～20の炭化水素残基であり、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよく、nは1または2、mは1または0を示し、nが1の時 mは1を示し、nが2の時 mは0を示す)

で表される基である(1)から(4)のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩、  
に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明を詳細に説明する。

本発明の新規アントラピリドン化合物は、前記式(14)で表され、代表的な化合物の1つとして前記式(1)で表される化合物があげられる。

本発明において「アルキル」といった場合、通常の「アルキル」の定義に入るものであれば制限はない。通常、特別に断りのある場合を除き、炭素数1～10程度のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～4程度の低級アルキル基である。また、アルコキシ、アラルキル等におけるアルキル基についても同様である

本発明における式(14)、式(1)等において、Rのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等のC1～C4のアルキル基があげられる。また、Rにおけるヒドロキシ低級アルキル基及びシアノ低級アルキル基におけるアルキルとしては、例えばエチル、プロピル等が挙げられるが、エチルが好ましい。Yにおけるアルキルアミノ基としては、たとえばメチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基等のC1～C8のアルキルアミノ基があげられる。ジアルキルアミノ基としては、たとえばジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基等のC1～C8のジアルキルアミノ基があげられる。また、アラルキルアミノ基としてはベンジルアミノ基、フェネチルアミノ基、フェニルプロピルアミノ基等のフェニル(C1～C6)アルキルアミノ基があげられ、シクロアルキルアミノ基としては

たとえばシクロヘキシルアミノ基、シクロペンチルアミノ基等のシクロ（C 5～C 7）アルキルアミノ基があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等のC 1～C 4のアルコキシ基があげられる。スルホン酸基又はカルボキシ基を有するアルキルアミノ基におけるアルキルとしては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル等のC 1～C 4のアルキルがあげられる。

Yにおける、スルホン酸基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基、水酸基からなる群から選択される置換基で置換されていてもよいフェノキシ基の具体例としては、例えば4-スルホフェノキシ基、4-カルボキシフェノキシ基、4-アセチルアミノフェノキシ基、4-アミノフェノキシ基、4-ヒドロキシフェノキシ基等があげられる。

Yにおける、スルホン酸基又はカルボキシ基を有するアルキルアミノ基の具体例としては、例えば2-スルホエチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基、2-カルボキシエチルアミノ基、1-カルボキシエチルアミノ基、1, 2-ジカルボキシエチルアミノ基又はジ（カルボキシメチル）アミノ基等があげられ、水酸基を有するアルキルアミノ基の具体例としては、例えばヒドロキシエチルアミノ基、ジヒドロキシエチルアミノ基等があげられる。

Yにおける、スルホン酸基及びカルボキシ基からなる群から選択される1種又は二種の置換基で置換されていてもよいアニリノ基の具体例としては、例えば2, 5-ジスルホアニリノ基、3-スルホアニリノ基、2-スルホアニリノ基、4-スルホアニリノ基、2-カルボキシ-4-スルホアニリノ基、2-カルボキシ-5-スルホアニリノ基等があげられる。

Yにおける、スルホン酸基で置換されていてもよいナフチルアミノ基の具体例としては、例えば3, 6, 8-トリスルホ-1-ナフチルアミノ基、4, 6, 8-トリスルホ-2-ナフチルアミノ基、3, 6, 8-トリスルホ-2-ナフチルアミノ基、4, 8-ジスルホ-2-ナフチルアミノ基等があげられる。

Xにおける架橋基としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素残基の両末端に窒素原子または酸素原子を有し、該両末端の窒素原子または酸素原子を結合手とする2価の基があげられ、具体的には

$-N(H)_m(-A-)_nN(H)_m-$ または $-O-A-O-$

(式中、Aは2価の炭素数1～20の炭化水素残基であり、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよく、nは1または2、mは1または0を示し、nが1の時 mは1を示し、nが2の時 mは0を示す)で表される基があげられる。

上記Aの2価の炭素数1～20の炭化水素残基としては例えば、異項原子(例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等)を1～2個含んでもよい炭素数1～15の2価の脂肪族基、異項原子(例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等)を1～3個含んでもよい2価の炭素数3～10、好ましくは炭素数5～10の芳香属基および前記脂肪族基と前記芳香族基が結合してできる2価の基があげられる。これらの基は置換基(スルホン酸基、カルボキシル基、アミノ基、芳香族基の時は低級アルキル基等)を有していてもよい。

上記の脂肪族基としては例えばメチレン、ジメチレン(エチレン)、トリメチレン(プロピレン)、2-メチルトリメチレン(2-メチルプロピレン)、テトラメチレン(ブチレン)、ヘキサメチレン等の低級アルキル基で置換されていてもよい炭素数1～6の(ポリ)メチレン、シクロペンタン-1, 2-または1, 3-ジイル、シクロヘキサン-1, 2-, -1, 3-または-1, 4-ジイル、シクロヘプタン-ジイル等の炭素数5～7のシクロアルキレン、メチレンシクロヘキサン-1, 4-ジイルメチレン( $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-$ )、メチレンジシクロヘキサジイル( $-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-$ )、メチレンビス(メチルシクロヘキサジイル){ $-C_6H_{10}(CH_3)-CH_2-C_6H_{10}(CH_3)-$ }、シクロヘキサジイル-ジメチレン( $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-$ )等の低級アルキレンと炭素数5～7の脂肪族環(低級アルキル置換をしていてもよい)からなる脂肪族基、メチレンオキシメチレン( $-CH_2-O-CH_2-$ )、ビス(ジメチレン)アミノ( $-C_2H_4-NH-C_2H_4-$ )、メチレンチオメチレン( $-CH_2-S-CH_2-$ )、オキシジシクロヘキサジイル( $-C_6H_{10}-O-C_6H_{10}-$ )等の異項原子を含む炭素数1～7の脂肪族基等が挙げられる。

2価の芳香属基としてはフェニレン( $-C_6H_4-$ )、ナフチレン( $-C_{10}H_6-$ )等の炭素数6～10の芳香族基をあげることができる。

前記脂肪族基と前記芳香族基が結合してできる2価の基としてはキシリレン

( $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ )等をあげることができる。

上記Aとしてより好ましいものとしては、ジメチレン、ヘキサメチレン、1, 3-キシリレン、メチレンジシクロヘキサン-4, 1-ジイル、メチレンビス(2-メチルシクロヘキサン-4, 1-ジイル)、シクロヘキサン-1, 3-ジイル-ジメチレンが挙げられる。

架橋基Xとしては、例えば1, 2-ジアミノエチレン基( $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-$ )、1, 4-ジアミノブチレン基( $-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{NH}-$ )、1, 6-ジアミノヘキシレン基( $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{NH}-$ )等のジアミノアルキレン基、1, 4-ピペラジンジイル基( $-\text{NC}_4\text{H}_8\text{N}-$ )、1, 4-ジアミノフェニレン基( $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{NH}-$ )、1, 3-ジアミノフェニレン基( $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{m}-\text{NH}-$ )等のジアミノフェニレン基、4-スルホ-1, 3-ジアミノフェニレン基( $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{p}-\text{SO}_3\text{H})-\text{m}-\text{NH}-$ )、5-カルボキシー-1, 3-ジアミノフェニレン基等の置換ジアミノフェニレン基、1, 3-ジアミノキシリレン基( $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{m}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ )、1, 4-ジアミノキシリレン基( $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ )、4, 4'-ジアミノ-2-スルホ-ジフェニルアミノ基( $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{m}-\text{SO}_3\text{H})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{NH}-$ )、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン基( $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{10}-4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-4'-\text{NH}-$ )、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン基( $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{10}(3-\text{CH}_3)-4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}(3'-\text{CH}_3)-4'-\text{NH}-$ )、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン基( $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-3-\text{CH}_2-\text{NH}-$ )、ジオキシエチレン基( $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ )、1, 4-ジオキシブチレン基( $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{O}-$ )、2, 2'-ジオキシエチルエーテル基( $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ )等のジオキシ置換アルキレン基、1, 4-ジオキシフェニレン基( $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{O}-$ )、1, 3-ジオキシフェニレン基( $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{m}-\text{O}-$ )、4, 4'-ジオキシジフェニルエーテル基( $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{O}-$ )、4, 4'-ジオキシフェニレンチオエーテル基( $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{O}-$ )、2, 5-及び2, 6-ノルボルナンジアミノ基、1, 4-ジオキシメチルシクロヘキシレン基( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-4-\text{CH}_2-\text{O}-$ )

一)等があげられる。なお、式-N(H)m(-A-)n-N(H)m-において、nが2であり、mが0である場合の基としては上記1,4-ピペラジンジイル(-NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N-)などがあげられる。

R、Y、Xの好ましい組み合わせとしては、例えば、Rが水素原子又はメチル基、Yが塩素原子、水酸基又はアミノ基、Xがジアミノエチレン基、1,4-ピペラジンジイル基、1,3-ジアミノキシリレン基、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン基、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン基、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン基等である。

本発明の前記式(1)で示される新規アントラピリドン化合物の具体例を表1に示す。尚、表1中、ジアミノエチレンは、1,2-ジアミノエチレン基(-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-)を意味する。またPhはフェニル基を示し、例えばPhはフェノキシ基、NHPhはアニリノ基を示し、他も同様とする。またNHPh(p-SO<sub>3</sub>H)は4-スルホアニリノ基(p-SO<sub>3</sub>Hはスルホン酸基がフェニル基のパラ位にあることを示す)を、NHPh(COOH)<sub>2</sub>(3,5)は3,5-ジカルボキシアニリノ基{Ph(COOH)<sub>2</sub>(3,5)はフェニル基の3位および5位にカルボキシル基が置換していることを示す}を表し、他の基についても同様に記載する。また、naphthylはナフチル基を示し、NH-2naphthyl(SO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>(3,6,8)は3,6,8-トリスルホ-2ナフチルアミノを示し、NH(cyclohexyl)はシクロヘキシルアミノを示す。

表1

No.

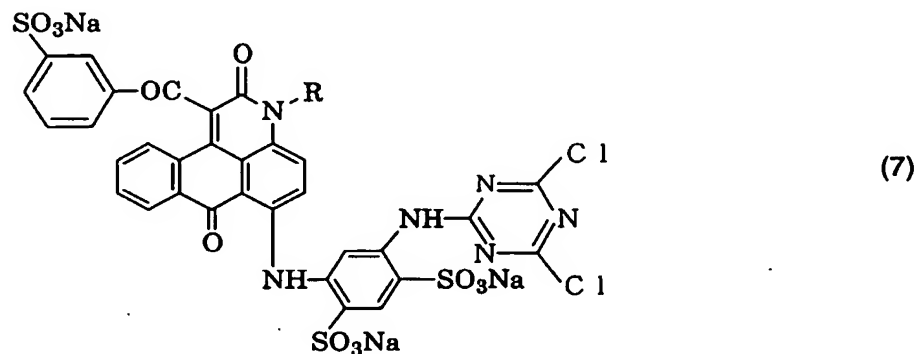
	R	X	Y
1	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	OH
2	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	Cl
3	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH <sub>2</sub>
4	CH <sub>3</sub>	1,4-ピペラジンジイル	Cl
5	CH <sub>3</sub>	1,4-ピペラジンジイル	NH <sub>2</sub>
6	CH <sub>3</sub>	1,3-ジアミノキシリレン	Cl

	R	X	Y
7	CH <sub>3</sub>	1, 3-ジアミノキシリレン	NH <sub>2</sub>
8	CH <sub>3</sub>	1, 4-ジアミノキシリレン	NH <sub>2</sub>
9	CH <sub>3</sub>	ビス (3-アミノプロピル) エーテル	NH <sub>2</sub>
10	CH <sub>3</sub>	3, 3'-イミノジ (プロピルアミン)	NH <sub>2</sub>
11	CH <sub>3</sub>	2, 2'-イミノジ (エチルアミン)	NH <sub>2</sub>
12	CH <sub>3</sub>	1, 4-ジアミノブチレン	NH <sub>2</sub>
13	CH <sub>3</sub>	1, 6-ジアミノヘキシレン	NH <sub>2</sub>
14	CH <sub>3</sub>	1, 4-ジアミノフェニレン	NH <sub>2</sub>
15	CH <sub>3</sub>	1, 3-ジアミノフェニレン	NH <sub>2</sub>
16	CH <sub>3</sub>	1, 3-ジアミノ-4-スルホフェニレン	NH <sub>2</sub>
17	CH <sub>3</sub>	1, 3-ジアミノ-5-カルボキシフェニレン	NH <sub>2</sub>
18	CH <sub>3</sub>	4, 4'-ジアミノ-2-スルホジフェニル アミン	NH <sub>2</sub>
19	CH <sub>3</sub>	4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルー ジシクロヘキシルメタン	NH <sub>2</sub>
20	CH <sub>3</sub>	4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン	NH <sub>2</sub>
21	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (CH <sub>2</sub> COOH)
22	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)
23	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (CH <sub>2</sub> (COOH) CH <sub>2</sub> COOH)
24	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (CH <sub>2</sub> (COOH) CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)
25	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	CH <sub>3</sub> O
26	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O
27	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H)
28	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
29	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NHPh (p-SO <sub>3</sub> H)
30	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NHPh (COOH) 2 (3, 5)
31	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NHPh (COOH) 2 (2, 5)
32	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NHPh (o-SO <sub>3</sub> H)

	R	X	Y
33	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NHPh (m-SO <sub>3</sub> H)
34	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NHPh (SO <sub>3</sub> H) 2 (2, 5)
35	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) 2)
36	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N (CH <sub>3</sub> ) 2)
37	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH-2naphthyl (SO <sub>3</sub> H) 3 (3, 6, 8)
38	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH-2naphthyl (SO <sub>3</sub> H) 3 (4, 6, 8)
39	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH-2naphthyl (SO <sub>3</sub> H) 2 (4, 8)
40	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
41	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (cyclohexyl)
42	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NH (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)
43	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	N (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) 2
44	CH <sub>3</sub>	ジアミノエチレン	NHCH <sub>2</sub> Ph
45	H	ジアミノエチレン	NH <sub>2</sub>
46	H	1, 3-ジアミノキシリレン	NH <sub>2</sub>
47	H	1, 4-ピペラジンジイル	NH <sub>2</sub>
48	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1, 3-ジアミノキシリレン	NH <sub>2</sub>
49	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1, 3-ジアミノキシリレン	NH <sub>2</sub>
50	isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1, 3-ジアミノキシリレン	NH <sub>2</sub>
51	シクロヘキシル	1, 3-ジアミノキシリレン	NH <sub>2</sub>
52	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) 2	1, 3-ジアミノキシリレン	NH <sub>2</sub>
53	CH <sub>3</sub>	1, 4-ジオキシフェニレン	NH <sub>2</sub>
54	CH <sub>3</sub>	4, 4'-ジオキシジフェニルエーテル	NH <sub>2</sub>
55	CH <sub>3</sub>	4, 4'-ジオキシジフェニルチオエーテル	NH <sub>2</sub>
56	CH <sub>3</sub>	4, 4'-ジオキシジフェニルスルホン	NH <sub>2</sub>
57	CH <sub>3</sub>	4, 4'-ジオキシジフェニルメタン	NH <sub>2</sub>
58	CH <sub>3</sub>	2, 5-及び2, 6-ノルボルナンジアミノ	NH <sub>2</sub>
59	CH <sub>3</sub>	1, 4-ジオキシメチルシクロヘキシル	NH <sub>2</sub>
60	CH <sub>3</sub>	2, 5-ジメチル-1, 4-ピペラジンジイル	NH <sub>2</sub>



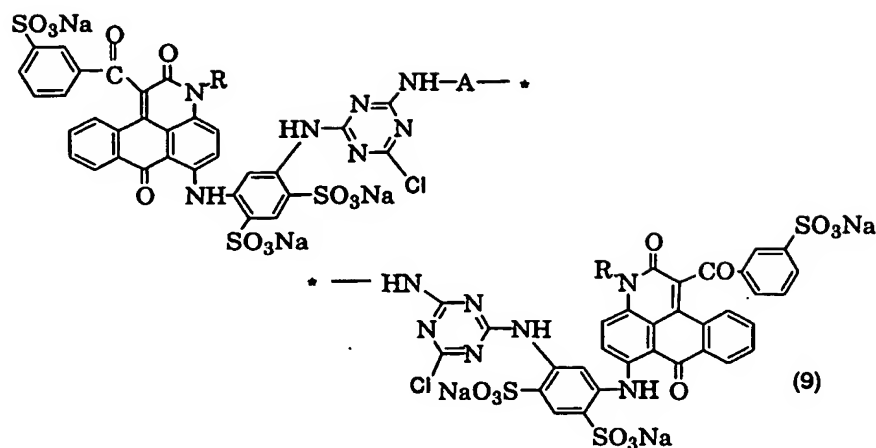
式(1)の化合物において、例えば、架橋基Xにおいて両末端にアミノ基を有する化合物を得るには、前記式(6)の化合物2モルと2, 4, 6-トリクロロ-S-トリアジン(シアヌルクロライド)2~2.4モルとを水中で、pH3~7、5~35℃、2~8時間反応させて得られる1次縮合物である式(7)



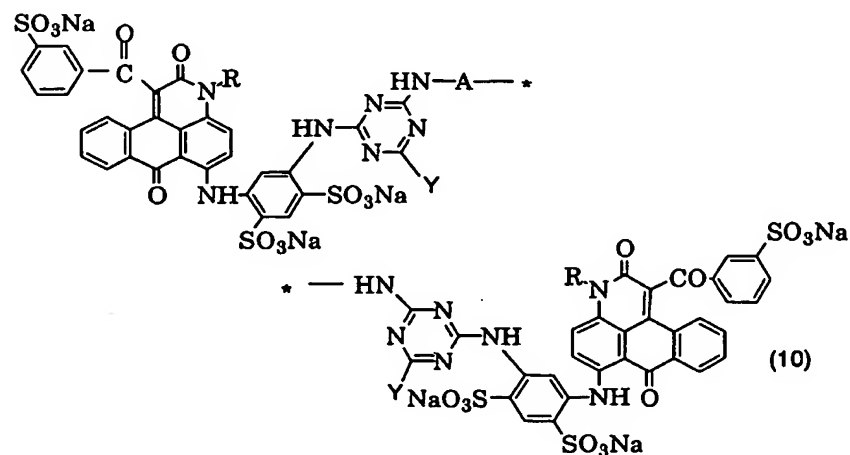
の化合物に、下記式(8)のジアミノ化合物1モルを、



(式中、Aは連結基であり、例えば2価の炭素数1~20の炭化水素残基であり、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよく、nは1または2、mは1または0を示し、nが1の時 mは1を示し、nが2の時 mは0を示す。Aの好ましいものとしてはC1~C6の(ポリ)メチレン、置換基を有してもよいフェニレン、キシリレン、メチレンジシクロヘキサンジール、メチレンビス(メチルシクロヘキサンジール)、シクロヘキサンジールジメチレンが挙げられ、より好ましくは、ジメチレン、ヘキサメチレン、1, 3-キシリレン、メチレンジシクロヘキサナン-4, 1-ジール、メチレンビス(2-メチルシクロヘキサナン)-4, 1-ジール、シクロヘキサナン-1, 3-ジールジメチレンが挙げられる。) pH4~10、5~90℃、10分~5時間反応させることにより、Yが塩素原子で、架橋基Xの両末端がアミノ基である式(9)



の化合物が2次縮合物として得られる。ただし、上記式(8)においてピペリジンなどのHN(—A—)<sub>2</sub>NH(式(8)においてn=2, m=0)で表される化合物を使用した場合には、式(9)における—NH—A—NH—の代わりに—N(—A—)<sub>2</sub>N—である化合物が得られる。次いで、pH9~12、70~90℃、1~5時間加水分解するか、又はアンモニア、対応するアミン類、フェノール類、ナフトール類もしくはメタノール等のアルコール類を、pH8~10、90~100℃、3~8時間反応させることにより、3次縮合物としてYが塩素原子以外の式(10)



の化合物が得られる。また、上記式(8)において $\text{HN}(-\text{A})_2\text{NH}$ で表される化合物を使用した場合には、式(10)における $-\text{NH}-\text{A}-\text{NH}-$ の代わりに $-\text{N}(-\text{A})_2\text{N}-$ である化合物が得られる。なお、縮合の順序は各種化合物の反応性に応じ、適宜定められ、上記に限定されない。

本発明の前記式(10)で示される新規アントラピリドン化合物の具体例は先の表1に多数含まれていているが、好ましい化合物を、表1に示した化合物も含めて下記表2に示す。

表2

No.

	R	A	Y
1-1	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	NH <sub>2</sub>
1-2	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	エチルアミノ
1-3	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	プロピルアミノ
1-4	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	プロピルアミノ
1-5	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	ブチルアミノ
1-6	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	2-エチルヘキシルアミノ
1-7	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	ベンジル
1-6	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	2-エチルヘキシルアミノ
1-7	CH <sub>3</sub>	メチレンジ ス(2-メチルシクロヘキサン-4, 1-ジール)	NH <sub>2</sub>
1-8	CH <sub>3</sub>	シクロヘキサン-1, 3-ジール-ジメチレン	NH <sub>2</sub>
1-9	CH <sub>3</sub>	シクロヘキサン-1, 3-ジール-ジメチレン	エチルアミノ
1-10	CH <sub>3</sub>	シクロヘキサン-1, 3-ジール-ジメチレン	ブチルアミノ
1-11	CH <sub>3</sub>	シクロヘキサン-1, 3-ジール-ジメチレン	ジブチルアミノ
1-12	CH <sub>3</sub>	シクロヘキサン-1, 3-ジール-ジメチレン	2-エチルヘキシルアミノ
1-13	CH <sub>3</sub>	シクロヘキサン-1, 3-ジール-ジメチレン	ベンジル
1-14	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	シクロヘキシルアミノ
1-15	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	シクロベンチルアミノ
1-16	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	ジエチルアミノ・ジプロピルアミノ
1-17	CH <sub>3</sub>	メチレンジ シクロヘキサン-4, 1-ジール	ジブチルアミノ・ジペンチルアミノ

前記式（８）のジアミノ化合物の代わりに、下記式

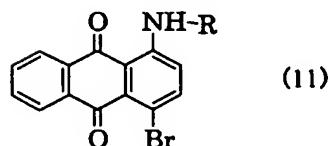


（式中Aは前記と同じ）

で表されるグリコール化合物を使用して、常法により縮合反応を行うことにより、前記式（９）における架橋基 $-\text{NH}-\text{A}-\text{NH}-$ が $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ に代わった化合物が得られ、以下上記と同様に処理することにより、式（１０）における架橋基 $-\text{NH}-\text{A}-\text{NH}-$ が $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ に代わった化合物が得られる。

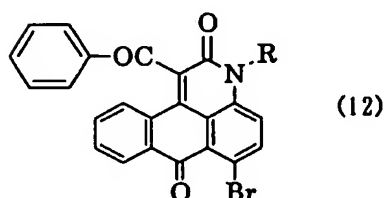
こうして得られる化合物は遊離酸の形で、あるいはその塩の形態で存在する。本発明では遊離酸又はその塩として、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルキルアミン塩、アルカノールアミン塩またはアンモニウム塩として使用できる。好ましくはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリイソプロパノールアミン塩等のアルカノールアミン塩、アンモニウム塩があげられる。また塩の作り方としては、例えば、上記で得られる３次縮合物の反応液に食塩を加えて、塩析、濾過することによってナトリウム塩をウェットケーキとして得、そのウェットケーキを再び水に溶解後、塩酸を加えてpHを１～２に調整して得られる結晶を濾過すれば、遊離酸（あるいは一部はナトリウム塩のまま）の形で得られる。更に、その遊離酸の形のウェットケーキを水と共に攪拌しながら、例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水を添加してアルカリ性にすれば、各々カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩が得られる。

なお、式（６）のアントラピリドン化合物は、例えば次のようにして得られる。即ち、下記式（１１）



(式中Rは前記と同じ意味を示す)

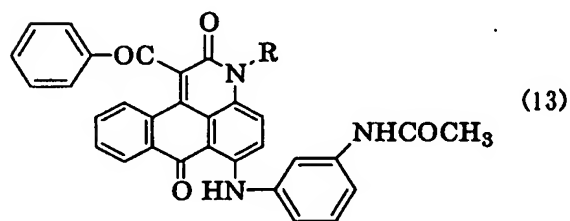
で示されるアントラキノン化合物1モルにベンゾイル酢酸エチルエステル1.1から3モルをキシレン等の極性溶媒中、炭酸ナトリウム等の塩基性化合物の存在下、130～180℃、5～15時間反応を行い、下記式(12)



(式中Rは前記と同じ意味を示す)

の化合物が得られる。

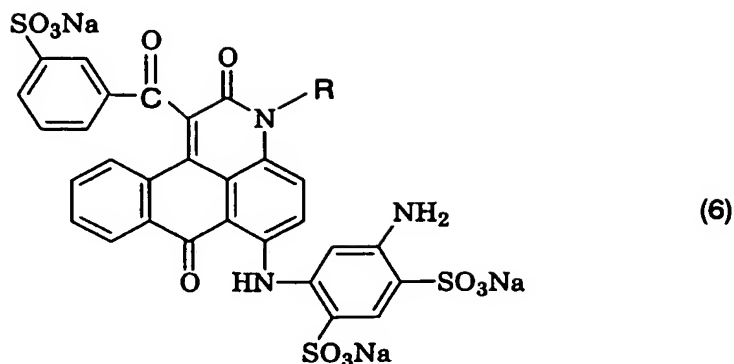
次いで、式(12)の化合物1モルにメタアミノアセトアニリド 1～5モルを、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性有機溶媒中、炭酸ナトリウムのような塩基及び酢酸銅のような銅触媒の存在下、110～150℃、2～6時間ウルマン反応をおこなって縮合し、下記式(13)



(式中Rは前記と同じ意味を示す)

の化合物が得られる。

次いで式(13)の化合物を8～15%発煙硫酸中で、50～120℃でスルホン化及びアセチルアミノ基の加水分解をすることにより、一般式(6)



(式中Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す)  
 のアントラピリドン化合物が得られる。

本発明の水性マゼンタインク組成物は、前記式(1)及び(2)で表される化合物又はその塩を水又は水性溶媒(後記する水溶性有機溶剤(溶解助剤を含む。以下同様。)を含有する水)に溶解したものである。インクのpHは6~11程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンタに使用する場合、色素成分としては金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量は少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば、塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの総含量として1重量%以下である。無機物の少ない本発明の色素成分を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキを必要な回数だけメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する方法で脱塩処理する操作を繰り返せば良い。

本発明の水性インク組成物は水を媒体として調製されるが、本発明の化合物又はその塩は該水性インク組成物中に、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは1~10重量%、更に好ましくは2~8重量%程度含有される。本発明の水性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤0~30重量%、インク調整剤0~5重量%含有していても良い。残部は水である。

本発明のインク組成物は、蒸留水等の精製水に、本発明の化合物又はその塩及び必要により、上記水溶性有機溶剤、インク調整剤等を添加混合することにより調製される。また、水と上記水溶性有機溶剤、インク調整剤等との混合物に本発

明の化合物又はその塩を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、狭雑物を除去してもよい。

使用し得る水溶性有機溶剤の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1～C4 アルカノール、N，N-ジメチルホルムアミド又はN，N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、1，3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1，3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、エチレングリコール、1，2-又は1，3-プロピレングリコール、1，2-又は1，4-ブチレングリコール、1，6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC2～C6 アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1，2，6-トリオール等のポリオール(トリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのC1～C4 アルキルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの有機溶剤は2種以上併用しても良い。

水と混和可能で好ましい有機溶媒としては、N-メチルピロリジン-2-オン、C2～C6 アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール等が挙げられ、好ましいものとしてはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

インク調整剤は、上記本発明の化合物(色素成分)を含有する水溶液に所望の

インク適性を付与する目的で使用されるもので、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などが挙げられる。防腐防黴剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が挙げられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを、好ましく、6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。また、染料溶解剤としては、例えばε-カプロラクタム、尿素、エチレンカーボネートなどがあげられ、界面活性剤としては例えば、通常のアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤があげられる。

本発明のインクジェット記録方法における被記録材としては、例えば、紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオンポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは、通常インクジェット



専用紙（フィルム）や光沢紙（フィルム）と呼ばれ、例えば、ピクトリコ（旭硝子社製）、カラーＢＪペーパー、カラーＢＪフォトフィルムシート（いずれもキャノン社製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ社製）、スーパーファイン専用光沢フィルム（セイコーエプソン社製）ピクタファイン（日立マクセル社製）等が市販されている。なお、このような受容層の設けていない普通紙も利用できることはもちろんである。

また繊維については、セルロース繊維又はナイロン、絹及びウール等のポリアミド繊維が好ましく、不織布や布状のものが好ましい。これらの繊維については、本発明のインク組成物を該繊維に付与した後、好ましくはインクジェット方法により付与した後、湿熱（例えば約８０～１２０℃）あるいは乾熱（例えば約１５０～１８０℃）の固着工程を加えることで該繊維内部に色素を染着させることができ、鮮明性、耐光性及び耐洗濯性に優れた染色物を得ることができる。

本発明の容器は上記の水性マゼンタインク組成物を含有する。また、本発明のインクジェットプリンターは、この水性マゼンタインク組成物を含有する本発明の容器がインクタンク部分にセットされたものである。さらに、本発明の着色体は、上記の式（１）及び（２）で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩で、好ましくは上記の水性マゼンタインク組成物で着色されたものである。

本発明の水性インク組成物は、鮮明で、理想に近いマゼンタ色であり、他のイエロー、シアンのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができ、かつ耐光性及び耐水性の優れた既存のイエロー、シアン、ブラックと共に用いることで耐光性及び耐水性及び耐ガス性に優れた記録物を得ることができる。

## 実施例

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「％」とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

### 実施例 1

（１） キシレン 360 部中に、攪拌しながら、式（１１）（ $R=CH_3$ ）の化合物 94.8 部、炭酸ナトリウム 3.0 部、ベンゾイル酢酸エチルエステル 144.

0部を順次仕込み、昇温する。140～150℃の温度で8時間反応を行い、その間、反応で生成するエタノールと水をキシレンと共沸させながら系外へ留出させ、反応を完結させる。次いで、冷却し、30℃にてメタノール240部を添加して30分攪拌後、濾過し、メタノール360部で洗浄後、乾燥して、式(12) ( $R=CH_3$ ) の化合物124.8部を淡黄色針状結晶として得た。

(2) 次に、N,N-ジメチルホルムアミド300.0部中に、攪拌しながら、式(12) 化合物 ( $R=CH_3$ ) 88.8部、メタミノアセトアニリド75.0部、酢酸銅1水和物24.0部及び炭酸ナトリウム12.8部を順次仕込み、昇温する。120～130℃で3時間反応を行う。約50℃に冷却下、メタノール120部を添加し、30分攪拌後、濾過し、メタノール500部で洗浄し、次いで80℃の湯で洗浄、乾燥して式(13) ( $R=CH_3$ ) の化合物79.2部を青味赤色結晶として得る。

(3) 次に96.6%硫酸178.5部に、攪拌下、水冷しながら26.5%発煙硫酸271.5部を添加して、10%発煙硫酸450部を、調製する。水冷下、式(13) ( $R=CH_3$ ) の化合物77.0部を30分で添加し、昇温する。90～100℃にて2時間反応を行う。次に、氷水1000部中に、上で得たスルホン化反応液を添加し、その間氷を加えながら40℃以下に保持する。水を加えて液量を1500部とし、濾過して、不溶解分を除去する。次に、母液に湯を加えて2250部とし、温度を50～60℃に保ちながら、食塩450部を添加して2時間攪拌し、析出した結晶を濾過する。ウェットケーキをメタノール1500部と共に加熱攪拌し、1時間還流を行う。40℃に冷却後、濾過し、次いでメタノール300部で洗浄後、乾燥して式(6) ( $R=CH_3$ ) の化合物93.0部を赤色結晶として得た。(純度：78.4% (ジアゾ分析法による))

(4) 氷水100部にリパールOH(商品名、アニオン界面活性剤、ライオン株式会社製)0.3部を加え、溶解後シアヌルクロライド2.7部、を添加し、30分攪拌する。次に、上記(3)で得た式(6)の化合物(純度78.4%)11.9部を8～10℃にて添加し、10%苛性ソーダ水溶液を滴下しながら、pHを3～4に保ち、25～30℃で4時間1次縮合反応を行い、濾過して不溶解物を除去して、式(7) ( $R=CH_3$ ) の化合物を含有する反応液を得た。

(5) 上記(4)で得られた式(7) ( $R=CH_3$ ) の化合物を含有する反応液

中に、エチレンジアミン0.4部を加え、更に、水を加えて液量を200部とし、昇温する。60～70℃の温度で、10%苛性ソーダ水溶液を滴下しながら、pHを5.0～5.5に保ち、1時間反応させ2次縮合反応を行い、式(9) ( $R=CH_3$ 、 $A=$ エチレン基)の化合物を含む反応液を得た。

(6) 上記(5)で得られる式(9) ( $R=CH_3$ 、 $A=$ エチレン基)の化合物を含む反応液中に、28%アンモニア水溶液20部を加えて昇温し、90～95℃の温度で、2時間反応させる。反応後、水を加えて液量を300部に調整し、50～55℃に保ちながら濃塩酸を添加し、pHを2に調整した後、その温度で食塩70部を添加し、攪拌する。1時間後結晶をろ別し、式(10) ( $R=CH_3$ 、 $A=$ エチレン、 $Y=NH_2$ )の化合物を赤色ウェットケーキとして得た。

(7) 上記(6)で得られるウェットケーキを、メタノール250部中に加え、60～65℃に加熱、攪拌1時間保持した後、濾過、メタノールで洗浄、乾燥し、式(10) ( $R=CH_3$ 、 $A=$ エチレン基、 $Y=NH_2$ ) (化合物No. 3)の化合物6.5部を赤色結晶として得た。

$\lambda_{\max}$ : 528.6 nm (水溶液中)

## 実施例2

(1) 実施例1の(1)～(4)と同様にして得た式(7) ( $R=CH_3$ )の化合物を含有する反応液中にメタキシリレンジアミン0.9部を加え、更に、水を加えて液量を200部とし、昇温する。50～60℃の温度で、10%苛性ソーダを滴下しながら、pHを5.7～6.3に保ち、1時間反応させ2次縮合反応を行い、式(9) ( $R=CH_3$ 、 $A=$ メタキシリレン基)の化合物を含む反応液を得た。

(2) 上記(1)の反応液中に、28%アンモニア水溶液20部を加えて昇温し、90～95℃の温度で、2時間反応させる。反応後、水を加えて液量を300部に調整し、50～55℃に保ちながら濃塩酸を添加し、pHを2に調整した後、その温度で食塩35部を添加し、攪拌する。1時間後結晶をろ別し、式(10) ( $R=CH_3$ 、 $A=$ メタキシリレン基、 $Y=NH_2$ )の化合物を赤色ウェットケーキとして得た。

(3) 上記(2)で得られるウェットケーキを、メタノール250部中に加え、

60～65℃に加熱、攪拌1時間保持した後、濾過、メタノールで洗浄、乾燥し、式(10) ( $R=CH_3$ 、 $A$ =メタキシリレン基、 $Y=NH_2$ ) (化合物No. 7) の化合物9.2部を赤色結晶として得た。

$\lambda_{max}$ : 537.8 nm (水溶液中)

### 実施例3

(1) 氷水50部にリパール0H(商品名、アニオン界面活性剤、ライオン株式会社製)0.3部を加え、溶解後シアヌルクロライド2.7部を添加し、30分攪拌する。次に実施例1の(3)で得た式(6)の化合物(純度78.4%)11.9部を8～10℃にて添加し、10%-苛性ソーダ水溶液を滴下しながら、pH3～4に保ち、25～30℃で4時間1次縮合反応を行い、濾過して不純物を除去して、式(7) ( $R=CH_3$ ) の化合物を含有する反応液を得た。

(2) 上記(1)で得られた式(7) ( $R=CH_3$ ) の化合物を含有する反応液を10～15℃に冷却し、10%-苛性ソーダ水溶液を滴下し、pH10に調製した。この反応液中に28%-アンモニア水1.8部を添加し、10～15℃で2時間、25～30℃で1時間反応を行い、2次縮合物を含む反応液を得た。

(3) 上記(2)で得られた2次縮合物を含む反応液を90℃に昇温し、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン1.3部を添加し、10%-苛性ソーダ水溶液を滴下しながら、pH9.0～9.3に保ち、85～90℃で1時間反応させた。反応後、水を加えて液量を200部に調製し、55～60℃に保ちながら濃塩酸を添加し、pH0.1以下に調製した。10分後結晶をろ別し、式(10) ( $R=CH_3$ 、 $A$ =ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイル基、 $Y=NH_2$ ) の化合物を赤色ウェットケーキとして得た。

(4) 上記(3)で得られたウェットケーキをメタノール250部中に加え、60～65℃に加熱、攪拌1時間保持した後、濾過、メタノールで洗浄、乾燥し、式(10) ( $R=CH_3$ 、 $A$ =ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイル基、 $Y=NH_2$ ) (化合物No. 20) の化合物9.9部を赤色結晶として得た。

$\lambda_{max}$ : 536.5 nm (水溶液中)

## 実施例 4

(1) 実施例 1 の (1) ~ (4) と同様に得られる式 (7) ( $R=CH_3$ ) の化合物を含有する反応液中に 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン 1. 4 部を加え、更に、水を加えて液量を 200 部とし、昇温した。50~60℃の温度で、10%苛性ソーダを滴下しながら、pH を 5. 7~6. 3 に保ち、2 時間反応させ 2 次縮合反応を行い、式 (9) ( $R=CH_3$ ,  $A=3$ , 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイル基) の化合物を含む反応液を得た。

(2) 上記 (1) の反応液中に 28% アンモニア水溶液 20 部を加えて昇温し 90~95℃の温度で 2 時間反応させる。反応後、水を加えて液量を 300 部調製し 50~55℃に保ちながら濃塩酸を添加し、pH を 2 に調整後、その温度で食塩 35 部を添加し、攪拌する。1 時間後結晶をろ別し、式 (10) ( $R=CH_3$ ,  $A=3$ , 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイル基、 $Y=NH_2$ ) の化合物を赤色ウェットケーキとして得た。

(3) 上記 (2) で得られるウェットケーキをメタノール 250 部中に加え、60~65℃に加熱、攪拌 1 時間保持した後、濾過、メタノールで洗浄、乾燥し、式 (10) ( $R=CH_3$ ,  $A=3$ , 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイル基、 $Y=NH_2$ ) (化合物 No. 19) の化合物 8. 1 部を赤色結晶として得た。

$\lambda_{max}$  : 536. 2 nm (水溶液中)

## 実施例 5

## (A) インクの作製

実施例 1 ないし 2 でそれぞれ得られた本発明のアントラピリドン化合物 (色素成分) を含む下記表 2 の組成の液体を調製し、0. 45  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過することにより各インクジェット用水性マゼンタインク組成物を得た。また、水はイオン交換水を使用した。なお、インク組成物の pH が 8~10、総量が 100 部となるように水、水酸化アンモニウムを加えた。

表 2

色素成分	3. 7 部
(脱塩処理したものを使用)	
水+水酸化アンモニウム	77. 3 部
グリセリン	5. 0 部
尿素	5. 0 部
N-メチル-2-ピロリドン	4. 0 部
I P A (イソプロピルアルコール)	3. 0 部
ブチルカルビトール	2. 0 部
計	100. 0 部

## (B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ (商品名 Canon 社 BJS-630) を用いて、プロフェッショナルフォトペーパー (PR-101 (キャノン社製))、PM写真用紙<光沢> (セイコーエプソン社製) の2種の被記録材料にインクジェット記録を行った。

(以下、PR=プロフェッショナルフォトペーパー、PM=PM写真用紙と記す)

## (C) 記録画像の評価

## ①色相評価

記録画像の色相、鮮明性: 記録紙を測色システム (GRETAG SPM50: GRETAG社製) を用いて測色し、 $L'$ 、 $a'$ 、 $b'$  値を算出した。色相はJNC (社団法人 日本印刷産業機械工業会) のJAPAN Colorの標準マゼンタのカラーサンプルとの比較、鮮明性は $C' = ((a')^2 + (b')^2)^{1/2}$ で評価した。次に、JNCのJAPAN Colorの標準マゼンタのカラーサンプルの色相を表3に示す。

表 3

	色相			鮮明性
	L <sup>*</sup>	a <sup>*</sup>	b <sup>*</sup>	C <sup>*</sup>
JNC 標準マゼンタ	46.3	74.4	-4.8	74.6

紙は Japan Color Standard Paper

#### ②耐光試験

キセノンウェザーメーター（アトラス社製）を用い、24℃、60%RHにて記録画像に50時間照射した。照射前後の変化を上記の測色システムを用いて照射前後の色差（ $\Delta E$ ）を測定した。結果は表4に示す。

#### ③オゾン耐性試験

記録画像にプリントした試験片をオゾンウェザーメーター（スガ試験機社製）を用いて40℃、4ppmで10時間放置し、試験前後の色差（ $\Delta E$ ）を測定した。結果は表4に示す。

#### ④耐湿試験

記録画像にプリントした試験片を恒温恒湿器（応用技研産業社製）を用いて50℃、90%RHで72時間放置し、試験前後のブリード性を目視にて判定した。判定は、

○：ブリードが認められない

△：わずかにブリードが認められる

×：大きくブリードが認められる

と3段階で判定した結果を表4に示す。

記録画像の色相、鮮明性、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性試験結果を表4に示す。なお、実施例1で得られた化合物を用いて作製したインク組成物を評価した結果を評価例1、同様にして実施例2で得られた化合物を用いて作製したインク組成物を評価した結果を評価例2とする。また、比較例1として、特開2000-109464の実施例2のアントラピリドン系化合物（No. 4の化合物）、およ

び比較例2として特開2000-169776の合成例1のアントラピリドン系化合物(式(1)の化合物)を用い評価を行った結果を表4に併記する。

表4

評価例1		色相			鮮明性	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
		L'	a'	b'	C'	$\Delta E$	$\Delta E$	
1	PR紙	54.1	74.8	-14.3	76.2	5.5	4.8	○
2	PM紙	54.8	74.5	-16.5	76.3	5.2	5.4	○

評価例2		色相			鮮明性	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
		L'	a'	b'	C'	$\Delta E$	$\Delta E$	
1	PR紙	51.6	76.6	-27.2	81.3	8.6	3.2	○
2	PM紙	51.4	76.2	-30.5	82.1	4.7	3.2	○-△

比較例1		色相			鮮明性	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
		L'	a'	b'	C'	$\Delta E$	$\Delta E$	
1	PR紙	53.4	72.8	-17.4	74.9	12.6	18.3	○
2	PM紙	57.2	70.9	-9.3	71.5	7.5	21.1	○

比較例2		色相			鮮明性	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
		L'	a'	b'	C'	$\Delta E$	$\Delta E$	
1	PR紙	48.8	78.8	-10.2	74.9	5.7	10.4	△
2	PM紙	48.6	80.3	-16.1	71.5	4.9	6.9	×

#### 試験例3、4

実施例3及び4でそれぞれ得られた本発明のアントラピリドン化合物を用いて前記(A)、(B)と同様にして、インクを作製しインクジェットプリントを行った。さらに測色システムをGretag Macbeth SpectroEyeを用いる以外は前記(C)と同様にして記録画像の評価を行った。実施例3で得ら



れた化合物を用いて作製したインク組成物を評価した結果を評価例 3、実施例 4 で得られた化合物を用いて作製したインク組成物を評価した結果を評価例 4 とした。評価例 3 ないし 4 の水性マゼンタインク組成物の記録画像の色相、鮮明性、耐光性、耐オゾン性及び耐湿試験結果を下記表 5 に示す。

表 5

評価例 3		色相			鮮明性	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
		L'	a'	b'	C'	$\Delta E$	$\Delta E$	
1	PR紙	52.1	82.5	-25.6	86.4	7.7	3.8	○
2	PM紙	52.0	82.8	-29.5	87.9	8.8	2.8	○
評価例 4		色相			鮮明性	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
		L'	a'	b'	C'	$\Delta E$	$\Delta E$	
1	PR紙	55.8	79.4	-26.1	83.6	9.2	4.9	○
2	PM紙	55.7	78.9	-29.3	84.2	8.4	3.7	○
比較例 1		色相			鮮明性	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
		L'	a'	b'	C'	$\Delta E$	$\Delta E$	
1	PR紙	55.0	76.7	-14.8	78.1	11.6	17.4	○
2	PM紙	55.6	75.8	-15.2	77.3	8.1	12.9	○
(変色あり)								
比較例 2		色相			鮮明性	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
		L'	a'	b'	C'	$\Delta E$	$\Delta E$	
1	PR紙	55.7	76.1	-19.7	78.6	7.5	10.3	○-△
2	PM紙	56.1	75.4	-23.0	78.2	5.0	5.5	△-×

本発明のアントラピリドン化合物は JNC 標準マゼンタの色相及び鮮明性に近似しており、インクジェット用マゼンタ色素として適した化合物である。また、

C'値はJNC標準マゼンタの値より高く、より鮮明度が高いものである。本発明品の耐光性は、比較例に比べ $\Delta E$ 値が小さく、高耐光性マゼンタとして評価できる。本発明品の耐オゾン性は、比較例に比べ $\Delta E$ 値がいずれも小さくオゾンガス耐久性において、驚くべき向上が達成されている事を示している。

さらに、耐湿性では、比較例2のマゼンタより良好である事から、本発明のアントラピリドン化合物は高耐光性を維持しつつ耐湿性を向上させたインクジェット記録用のマゼンタインクに極めて有用である結果を得た。

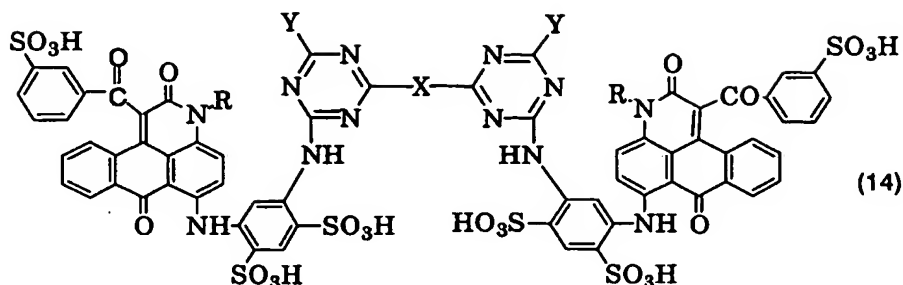
本発明のアントラピリドン化合物は比較例1、比較例2よりも総合的に優れており、各メディア（被記録材）で安定した高品質を示している。さらに実施例1から4でそれぞれ得られた色素は、アルカリ性条件下（ $pH=8\sim 9$ ）における水に対する溶解性が $100\text{ g/l}$ 以上であり、インクジェット用の色素として安定なインクの作製が可能であり、又高濃度のインクの作製も可能であることから使用用途も広く使いやすい化合物である。

#### 産業上の利用可能性

本発明の新規アントラピリドン化合物は極めて水溶解性に優れ、水溶液は経時安定性が良く、又インク組成物製造過程でのメンブランフィルターに対する濾過性が良好であるという特徴を有する。更に、この化合物は生体に対する安全性も高い。更に、この新規アントラピリドン化合物を使用した本発明のインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のマゼンタインクとして使用した印刷物は、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性に優れ、優れたインクジェット記録が可能である。更に、印刷面は鮮明で理想に近いマゼンタ色であり、他のイエロー、シアン、ブラックのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。このように、本発明のインク組成物は、インクジェット記録用のマゼンタインクとして極めて有用である。

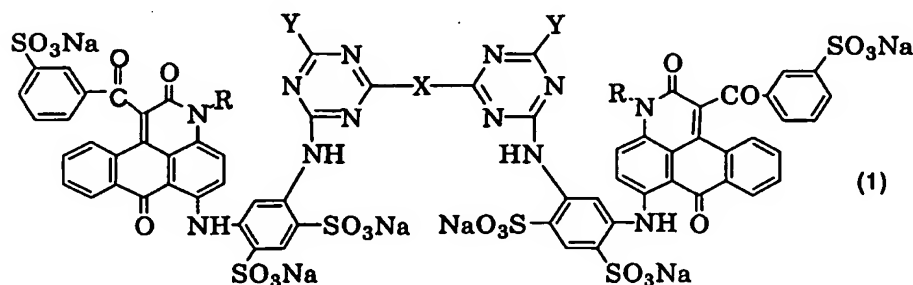
## 請 求 の 範 囲

## 1. 下記式 (14)



(式中Rは水素原子、アルキル基、ヒドロキシ低級アルキル基、シクロヘキシル基、モノ又はジアルキルアミノアルキル基又はシアノ低級アルキル基を、Yは塩素、水酸基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基(アルキル基上にスルホン酸基、カルボキシ基および水酸基からなる群から選択される置換基を有してもよい)、アラルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基(スルホン酸基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基及び水酸基からなる群から選択される置換基で置換されていてもよい。)、アニリノ基(ベンゼン環上にスルホン酸基及びカルボキシ基からなる群から選択される1種又は2種の置換基で置換されていてもよい。)、ナフチルアミノ基(ナフチル基はスルホン酸基で置換されていてもよい。)、又はモノ又はジアルキルアミノアルキルアミノ基を、Xは架橋基をそれぞれ表す。)で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩。

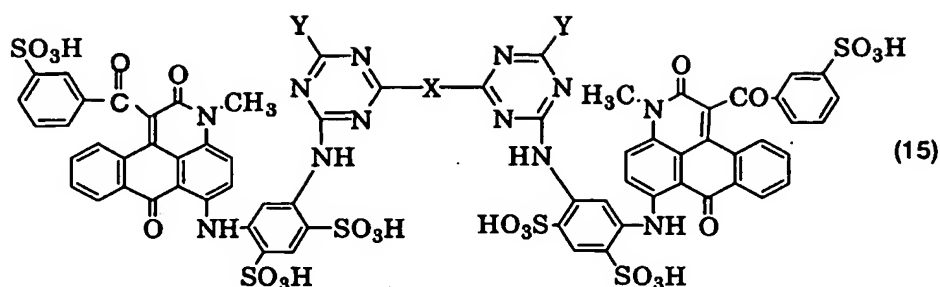
## 2. 下記式 (1)



(式中RおよびYは前記式(14)と同じものを示す)

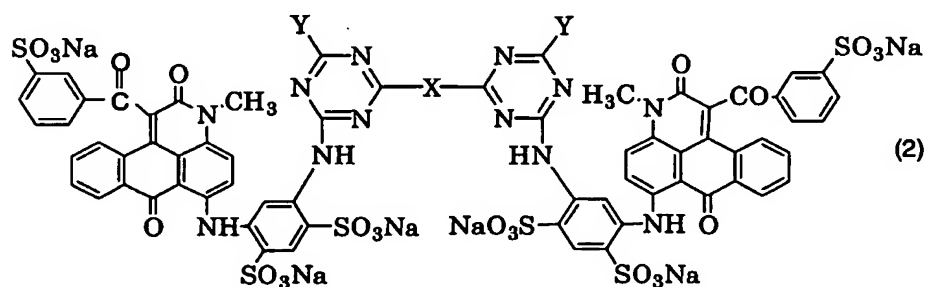
で表される請求の範囲第1項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩。

## 3. 式(15)



(式中Yは塩素、水酸基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基(アルキル基上にスルホン酸基、カルボキシ基および水酸基からなる群から選択される置換基を有してもよい)、アラルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基(スルホン酸基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基及び水酸基からなる群から選択される置換基で置換されていても良い。)、アニリノ基(スルホン酸基及びカルボキシ基からなる群から選択される1種又は2種の置換基で置換されていても良い。)、ナフチルアミノ基(ナフチル基はスルホン酸基で置換されていても良い。))又はモノ又はジアルキルアミノアルキルアミノ基を、Xは架橋基をそれぞれ表す。)で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩。

## 4. 下記式(2)



(式中Yは前記式(15)と同じものを示す)

で表される請求の範囲第3項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩。

5. Yが水酸基又はアミノ基である請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩。

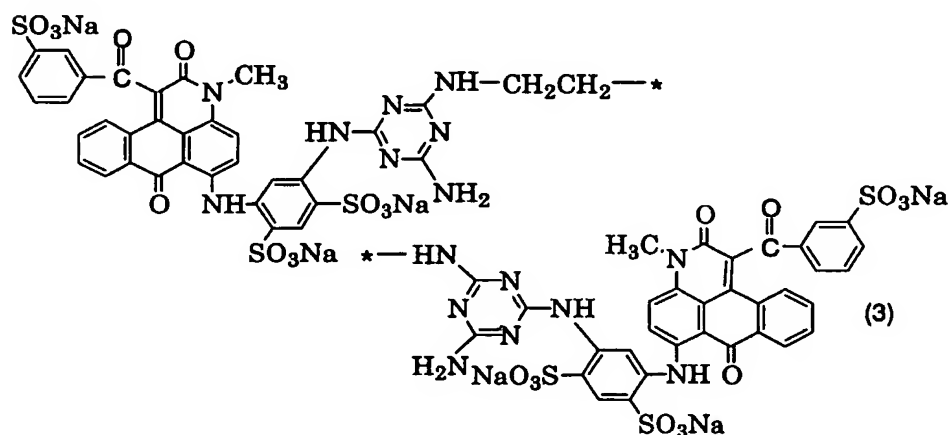
6. Yがアミノ基である請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩。

7. Yがアミノ基であり、架橋基Xがジアミノアルキレン基である請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩。

8. Yがアミノ基であり、架橋基Xが置換基を有していてもよいジアミノフェニレン基である請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩。

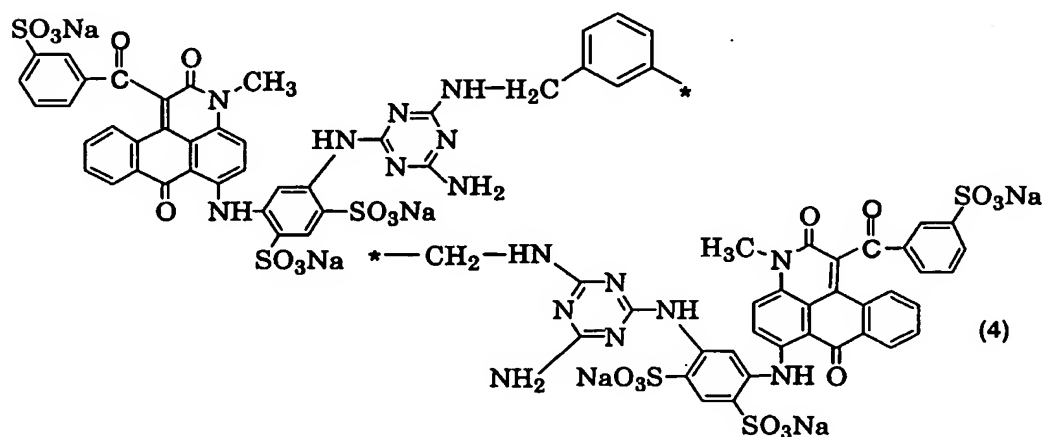
9. Yが塩素原子またはアミノ基であり、架橋基Xがシクロヘキシル環上に置換基を有していてもよいジアミノジシクロヘキシルメタン基である請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩。

10. 下記式(3)



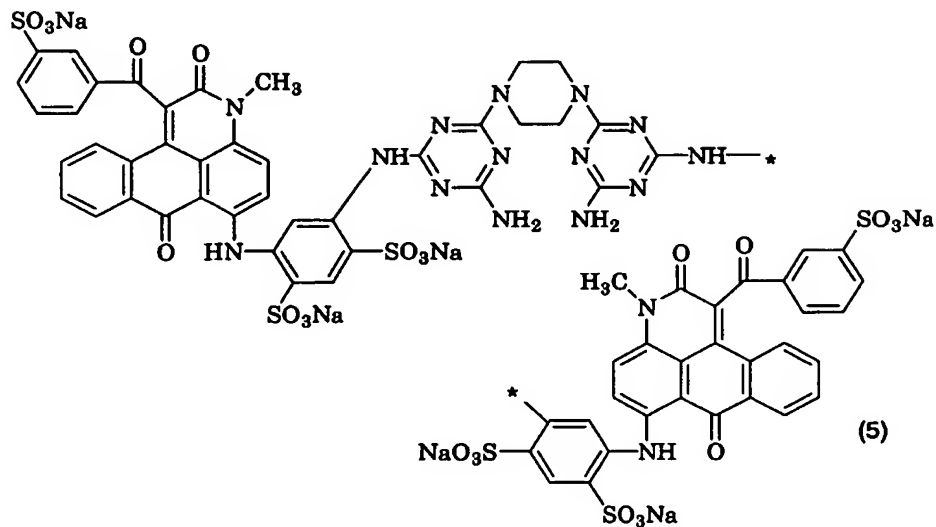
で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩。

11. 下記式(4)



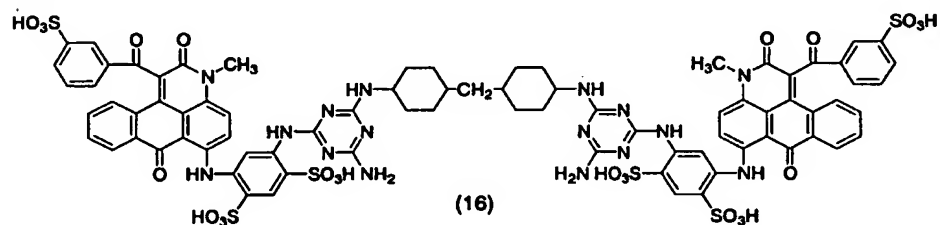
で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩。

12. 下記式(5)



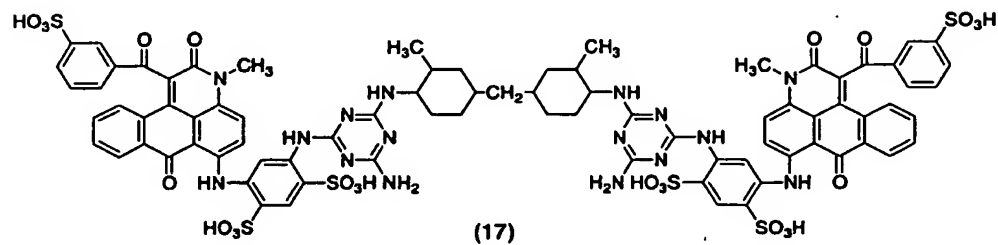
で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩。

13. 下記式(16)



で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩。

14. 下記式(17)



で表される新規アントラピリドン化合物又はその塩。

15. 色素成分として、請求の範囲第1項から第4項および第10項から第14

項のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩を含むことを特徴とする水性マゼンタインク組成物。

16. 水溶性有機溶剤を含有する請求の範囲第15項に記載の水性マゼンタインク組成物。

17. 色素成分中の無機塩の含有量が1重量%以下である請求の範囲第15項に記載の水性マゼンタインク組成物。

18. インクジェット記録用である請求の範囲第15項に記載の水性マゼンタインク組成物。

19. インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求の範囲第15項に記載の水性マゼンタインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

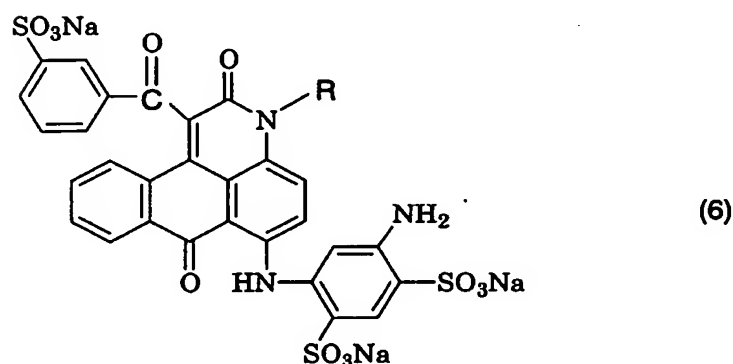
20. 被記録材が情報伝達用シートである請求の範囲第19項に記載のインクジェット記録方法。

21. 請求の範囲第15項に記載の水性マゼンタインク組成物を含有する容器。

22. 請求の範囲第21項の容器を有するインクジェットプリンター。

23. 請求の範囲第1項から第4項および第10項から第14項のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩を有する着色体。

24. 式(6)



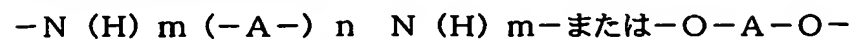
(式中、Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

で表されるアントラピリドン化合物。

25. 色素成分中の無機塩の含有量が1重量%以下であり、かつ水溶性有機溶剤

を含有する請求の範囲第15項に記載の水性マゼンタインク組成物。

26. 架橋基Xが下記式



(式中、Aは2価の炭素数1～20の炭化水素残基であり、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよく、nは1または2、mは1または0を示し、nが1の時 mは1を示し、nが2の時 mは0を示す)

で表される基である請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の新規アントラピリドン化合物又はその塩。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09874

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09B5/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09B5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 99/48981 A1 (Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha), 30 September, 1999 (30.09.99), Full text & JP 2000-109464 A & EP 1067155 A1	24 1-23, 25, 26
Y	JP 2000-256587 A (Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha), 19 September, 2000 (19.09.00), Full text (Family: none)	24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
13 December, 2002 (13.12.02)

Date of mailing of the international search report  
14 January, 2003 (14.01.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C09B5/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C09B5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 99/48981 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSIKI KAISHA), 1999. 09. 30, 全文 & JP 2000-109464 A & EP 1067155 A1	24
A		1-23, 25, 26
Y	JP 2000-256587 A (日本化薬株式会社) 2000. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	24

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 12. 02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹 智子

4H

3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3443